

УДК 541.123.2.034.6–143

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСПЛАВАМИ Cs–CsI

© 2019 г. **В. В. Чебыкин^a**, В. М. Ивенко^{a,*}, Л. А. Циовкина^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V. Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 19.01.2019 г.

После доработки 10.02.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2019 г.

Измерено давление насыщенных паров над расплавами Cs–CsI (14 составов от 0.39 до 37.0 мол. % Cs). Получены аппроксимирующие уравнения для давления насыщенных паров в однофазной области. Определены и сравнены с литературными данными температуры появления новых фаз.

Ключевые слова: расплавы, растворы, давление пара, цезий, фторид цезия.

DOI: 10.1134/S0235010619050037

Изучение физико-химических свойств расплавов, содержащих щелочные металлы, имеют большое значение в научном и практическом их использовании. Данные среды являются одним из примеров ионно-электронных расплавов. Важнейшую информацию о них дает изучение термодинамических характеристик. Большое парциальное давление щелочного металла, его химическая активность накладывают ограничения на реализацию процессов в данных средах.

Работ по изучению давления в галогенидных расплавах, содержащих цезий, не много [1–3]. Две из них являются нашими. Причем одна из них представлена в виде тезисов на конференции. Данные по давлению получены статическим тензметрическим методом на установке описанной в работе [4]. Материалом установки, контактирующей с цезием и иодидом цезия, являлась сталь 12Х18Н9Т. Коррозионных процессов стали при контакте с иодидом цезия, таких как наблюдались при воздействии на сталь фторида цезия [1], не наблюдалось. В этой же работе описаны методики загрузки исходных компонентов в прибор и методы приготовления соли. Иодид цезия марки х. ч. сушился под вакуумом при постепенном нагревании, плавился под атмосферой аргона. После чего дочищался зонной плавкой [5]. Цезий использовался особой чистоты (основная примесь калий, менее 0.01 мас. %) запаянный в ампулы. В прибор помещали перегонкой в вакууме при давлении остаточных газов около 1 Па. Конструкция прибора позволяла изменять концентрацию цезия не вскрывая прибор. Данный метод измерения позволяет определять общее давление в приборе. При сильной разнице давления паров индивидуальных цезия и его иодида происходит преимущественное испарения цезия, что приводит к его большему содержанию в паровой фазе и некоторому изменению его концентрации в расплаве. При понижении температуры наблюдается появление новых фаз, что проявляется на политермах изменением их наклона (рис. 1). Для исследуемых разбавленных растворов при появлении второй конденсированной фазы происходит резкое повышение давления, т.к. в выпадающем в твердом виде солевом компоненте цезий чрезвычайно мало растворим, и концентрация щелочного металла в жидкой фазе возрастает. Температуру появления новой фазы в этой области концентраций щелочного металла (до 20–25 мол. % Cs) можно определить с погрешностью 1–2 К. Для более высоких концентраций цезия погрешность определения температуры появления новых фаз возрастает.

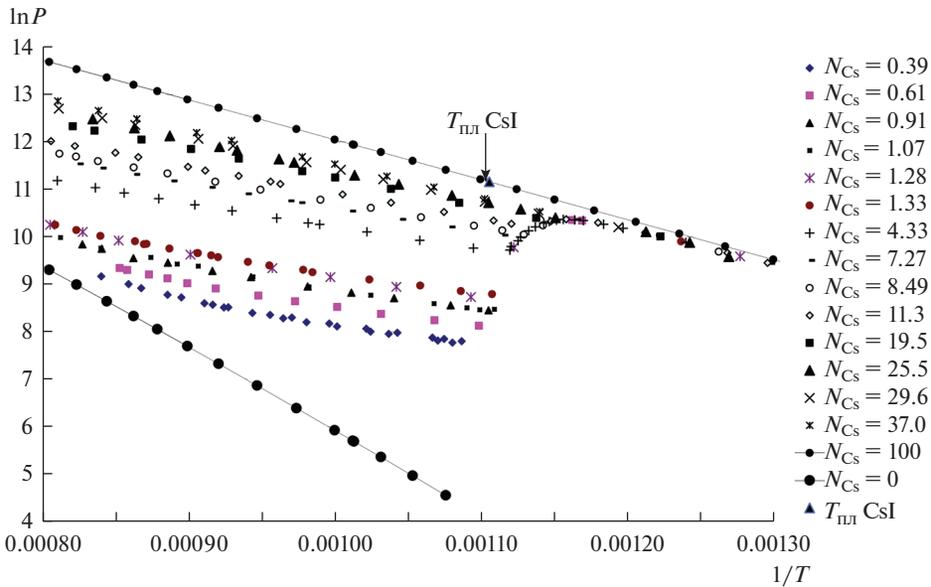


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров расплавов Cs–CsI от обратной температуры для исследуемых составов.

Температурную зависимость давления паров над расплавами Cs–CsI до появления новых фаз можно аппроксимировать уравнением:

$$\lg P = A + \frac{B}{T} + C \left(1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right) \pm \Delta,$$

где A , B , C , T_0 – константы уравнения, Δ – погрешность на доверительном уровне 0.95. T_0 – температура 1050 К, относящаяся, примерно, к середине температурного интервала исследований. Концентрация расплава при средней температуре опыта, коэффициенты уравнения, погрешность аппроксимации, число экспериментальных точек в опыте и температурный интервал исследований приведены в табл. 1. Там же для неко-

Таблица 1

№ оп.	ср $N_{Cs} \cdot 100$	A	B	C	Δ	Число точек	T , К		$T_{2\text{фаз}}$, К
1	0.393	5.95206	-2437.28	-8.84557	0.00390	25	926	1190	
2	0.606	5.92787	-2240.14	-5.96567	0.00282	12	911	1173	
3	0.912	6.08028	-2239.36	-4.16500	0.00655	10	927	1180	
4	1.07	6.08768	-2239.37	-4.90098	0.00393	11	910	1191	902
5	1.28	6.19614	-2239.36	-4.39505	0.00328	8	915	1242	
6	1.33	6.08603	-2098.80	-4.56201	0.00213	18	921	1236	900
7	4.33	6.52842	-2098.81	-1.62730	0.00303	12	914	1234	893
8	7.27	6.86566	-2268.32	-1.45491	0.0008	13	898	1253	888
9	8.49	6.92809	-2268.35	-0.256198	0.00410	13	886	1232	886
10	11.3	7.14430	-2405.41	-0.992109	0.00179	14	893	1241	880
11	19.5	7.53053	-2648.04	0.393793	0.00111	10	880	1219	873
12	25.5	7.58231	-2617.88	3.50441	0.0137	14	870	1284	869
13	29.6	7.89602	-2929.80	0.370039	0.00120	11	878	1232	864
14	37.0	8.07543	-3070.26	0.306224	0.0007	11	878	1234	860

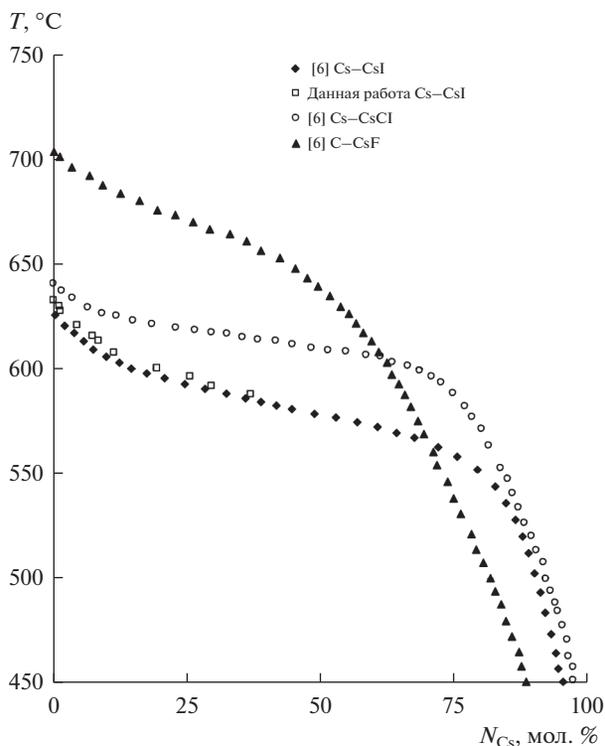


Рис. 2. Фазовая диаграмма Cs—CsX (X = I, Cl, F) из работы [6].

торых экспериментов приведена температура появления второй конденсированной фазы.

На рис. 2 приводятся данные авторов [6] и полученные в данной работе.

Из рисунка видно, что данные полученные в нашей работе повторяют вид фазовой диаграммы Cs—CsI работы [6], хотя и лежат несколько выше. Температура плавления CsI, взятая из справочника [7], также больше, чем в работе [6]. Полученные данные позволяют в дальнейшем рассчитать термодинамические характеристики этих растворов. Знание давления насыщенных паров несомненно имеют практическое значение.

Определение температуры появления новой конденсированной фазы позволило определить часть фазовой диаграммы Cs—CsI и сравнить ее с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чебыкин В.В., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Смирнов М.В. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров растворов цезия в его расплавленных галогенидах. I. Система Cs—CsF. Свердловск. 1987. Деп. в ВИНТИ 12.01.1987. № 799—В87.
2. Кормышин Ю.В., Шпильрайн Э.Э., Тощкий Е.Е. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров бинарной системы CsF—Cs // Труды МЭИ, Исследование теплофизических свойств веществ и теплообмена. 1974. **179**. С. 15—25.
3. Чебыкин В.В., Циовкина Л.А., Ивенко В.М. Исследование термодинамических свойств расплавленных смесей металлического цезия с хлоридом цезия // Тезисы докладов VIII всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Ленинград. 1983. **1**. С. 227—228.

4. Смирнов М.В., Чебыкин В.В., Циовкина Л.А., Краснов Ю.Н. Прибор для измерения давления агрессивных высокотемпературных сред статическим методом // Журн. физ. Химии. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850.

5. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.

6. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. New York etc.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

7. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.-е. М.: Наука, 1978, 1982.

The Vapor Pressure over the Cs–CsI Melts

V. V. Chebykin¹, V. M. Ivenko¹, L. A. Tsiovkina¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

The saturated vapor pressure above the Cs–CsI melts was measured (14 compositions from 0.39 to 37.0 mol % Cs). The approximating equations for the pressure of saturated vapor in the single-phase region are obtained. Identified and compared with the literature data on the temperature of the appearance of new phases.

Keywords: melts, solutions, vapor pressure, cesium, cesium fluoride

REFERENCES

1. Chebykin V.V., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Smirnov M.V. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov rastvorov tseziya v yego rasplavlennykh galogenidakh. I. Sistema Cs–CsF [Experimental investigation of the pressure of saturated vapors of cesium solutions in its molten halides. I. System Cs–CsF]. Sverdlovsk. 1987. Dep. v VINITI 12.01.1987. № 799–B87. (in Russian).

2. Kormyshin YU.V., Shpil'rayn E.E., Totkiy Ye.Ye. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov binarnoy sistemy CsF–Cs [Experimental study of the saturated vapor pressure of the CsF–Cs binary system] // Trudy MEI, Issledovaniye teplofizicheskikh svoystv veshchestv i teploobmena. 1974. **179**. P. 15–25. (in Russian).

3. Chebykin V.V., Tsiovkina L.A., Ivenko V.M. Issledovaniye termodinamicheskikh svoystv rasplavlennykh smesey metallicheskogo tseziya s khloridom tseziya [Investigation of the thermodynamic properties of molten mixtures of metallic cesium with cesium chloride] // Tezisy dokladov VIII vse-soyuznoy konferentsii po fizicheskoy khimii i elektrokhemii ionnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov. Leningrad. 1983. **1**. P. 227–228. (in Russian).

4. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A., Krasnov YU.N. Pribor dlya izmereniya davleniya agressivnykh vysokotemperaturnykh sred staticheskim metodom [A device for measuring the pressure of aggressive high-temperature media by the static method] // Zhurnal fiz. Khimii. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850. (in Russian).

5. Shishkin V.YU., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918. (in Russian).

6. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. New York etc.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

7. Glushko V.P. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv: Sprav. izd-ye [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book] М.: Наука, 1978, 1982. (in Russian).